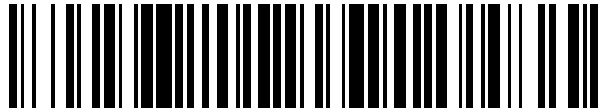


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 371**

51 Int. Cl.:

H01B 1/12 (2006.01)
C08G 69/08 (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01)
C08J 5/20 (2006.01)
B01J 39/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2010 E 10747355 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2474006**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento de un electrodo y electrodo asociado**

30 Prioridad:

31.08.2009 US 550827

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2014

73 Titular/es:

GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US

72 Inventor/es:

DENG, ZHIGANG;
YANG, HAI;
ZHENG, LIPING;
LU, SU;
CHEN, LIN;
LIU, HUI;
CAI, WEI y
YU, XIANGUO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 523 371 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de revestimiento de un electrodo y electrodo asociado

Antecedentes

5 Los polímeros de intercambio iónico son útiles en muchas aplicaciones, por ejemplo, en la fabricación de membranas o revestimientos de intercambio iónico para procedimientos de separación iónica. La técnica usual para producir polímeros de intercambio iónico implica la polimerización de un agente de reticulación dietilénico, no iónico, no soluble en agua, por ejemplo, divinilbenceno, con un monómero tal como estireno en un disolvente no acuoso tal como dietilbenceno. El polímero sólido resultante, por ejemplo, en forma de película o membrana se equilibra o lava varias veces con un disolvente tal como dicloruro de etileno para retirar y reemplazar el disolvente dietilbenceno. Cuando se desean membranas de intercambio catiónico, las membranas, a continuación, se hacen reaccionar con una solución de trióxido de azufre y dicloruro de etileno para formar grupos sulfonato que al lavar con metanol y neutralizar con bicarbonato de sodio confiere al polímero propiedades de intercambio iónico fuertemente básicas. Los monómeros insolubles en agua y la reacción de polimerización y reacción subsiguiente llevadas a cabo en disolventes no acuosos precisa de problemas de eliminación química con la consiguiente pérdida de los disolventes orgánicos.

15 Para superar los problemas mencionados anteriormente, se han desarrollado agentes de reticulación solubles en agua polimerizables en sistemas de disolventes acuosos. La reticulación del polímero ocurre por medio de una reacción de condensación entre dos monómeros y tiene lugar de forma simultánea con la polimerización, de modo que no se requieren monómeros dietilénicos. Al mismo tiempo, se suprimen los gastos de los disolventes derivados del petróleo y el problema de su eliminación.

20 No obstante, la mayoría de los agentes de reticulación solubles en agua disponibles en la actualidad son costosos y no respetuosos con el medio ambiente. Mientras tanto, algunas aplicaciones, p. ej. los electrodos de supercondensador, prefieren polímeros que tengan resistencia baja, coeficiente de hinchamiento bajo y buena morfología de revestimiento y que puedan revestirse para disminuir el consumo de energía y aumentar la eficiencia de corriente de los electrodos.

25 Por tanto, sería deseable disponer de un procedimiento para hacer un polímero con coeficiente de hinchamiento bajo a partir de materiales solubles en agua, baratos y respetuosos con el medio ambiente y un procedimiento de revestimiento de un electrodo con el polímero para reducir la resistencia y aumentar la eficiencia de corriente del electrodo.

30 El documento JP2005063690 da a conocer una película eléctrica para pilas de combustible que se obtiene mediante la copolimerización de monómeros tales como N-metilolacrilamida y monómeros que contienen sulfónico, sin embargo, este documento no relata un procedimiento de revestimiento de un electrodo, sino la provisión de un polímero eléctrico.

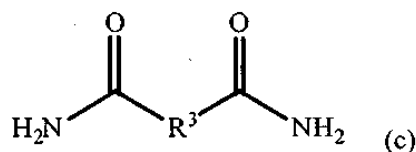
35 El documento US5264249 da a conocer un procedimiento para hacer un producto revestido conductor que comprende las etapas de aplicar a un sustrato de metal una capa de una composición de revestimiento curable incluyendo ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, un agente de curación y opcionalmente metilen-bisacrilamida, sin embargo, este documento no da a conocer el uso de N-metilolacrilamida o un monómero que comprenda al menos dos grupos amida tales como carbonildiamina y un compuesto de la fórmula (c) en el procedimiento de revestimiento.

Breve descripción

De acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento, se proporciona un procedimiento de revestimiento de un electrodo, que comprende:

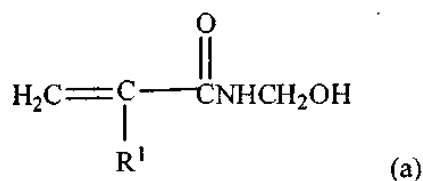
40 proporcionar un electrodo;

proporcionar una solución de un iniciador de radicales libres, un monómero que comprende al menos dos grupos amida seleccionados de carbonildiamina y un compuesto de fórmula (c),



en la que R³ es NH, radical alifático o unidad de éter, un monómero de fórmula (a),

45



en la que R^1 es CH_3 o H y ácido sulfónico o sal de monómero;

humedecer el electrodo con la solución; y

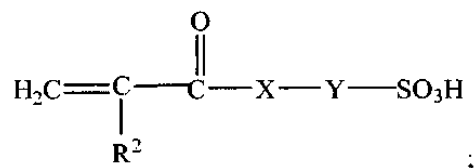
calentar el electrodo humedecido;

- 5 en la que el monómero comprende al menos dos grupos amida, el monómero de fórmula (a), y el ácido sulfónico o sal de monómeros son copolimerizados.

De acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento, se proporciona un electrodo revestido mediante el procedimiento anterior.

- 10 Las unidades de monómero adecuadas de fórmula (a) son, por ejemplo, compuestos etilénicamente insaturados solubles en agua que pueden polimerizarse mediante radicales libres y contienen grupos N-metilol (-NH-CH₂OH) o derivados eterificados de los mismos (-NH-CH₂OR, donde R=alquilo (C₁-C₆)). Las unidades de monómero preferentes son N-metilolacrilamida (N-(hidroximetil)acrilamida, NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA), N-(isobutoximetil)acrilamida (IBMA), N-(isobutoximetil)metacrilamida y N-(n-butoximetil)acrilamida (NBMA). Unidades de monómero particularmente preferentes son N-metilolacrilamida y N-(isobutoximetil)acrilamida.

- 15 En algunas realizaciones, el ácido sulfónico o sal de monómero es de fórmula (b):

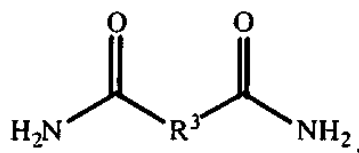


en la que

- 20 R^2 es CH_3 o H; X es NH u O e Y es alquilo. Los monómeros de ácido sulfónico o sal adecuados son, por ejemplo, compuestos etilénicamente insaturados solubles en agua que pueden polimerizarse mediante radicales libres y contienen ácido sulfónico o grupos sulfonato -SO₃M, donde M=H o un ion de metal alcalino, amonio o metal alcalinotérreo. Las unidades de monómero preferentes son ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, metacrilatos de sulfoalquilo, itaconatos de sulfoalquilo, preferentemente en cada caso con un radical alquilo (C₁ a C₆), y ácido vinilsulfónico y sales de amonio, metal alcalino o metal alcalinotérreo de los mismos. Son particularmente preferentes las unidades de monómero ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido p-estirenosulfónico, acrilato de sulfopropilo, itaconato de sulfopropilo y ácido vinilsulfónico y sales de amonio, sodio, potasio y calcio de los mismos.

- 25 Como se usa en el presente documento, el término "alquilo" se refiere a un radical hidrocarburo saturado. Los ejemplos de grupos alquilo adecuados incluyen n-butilo, n-pentilo, n-heptilo, isobutilo, t-butilo, e isopentilo.

- 30 El monómero que comprende al menos dos grupos amida se selecciona de carbonildiamina y un compuesto de fórmula (c)



en la que R^3 es NH, radical alifático o unidad de éter.

- 35 Como se usa en el presente documento, el término "radical alifático" se refiere a un radical orgánico que tiene una valencia de al menos la unidad que consiste en una disposición lineal o ramificada de átomos que no es cíclica. Los radicales alifáticos están definidos para comprender al menos un átomo de carbono. La disposición de átomos que

comprende el radical alifático puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, silicio, selenio y oxígeno o puede estar compuesta exclusivamente de carbono e hidrógeno. Por conveniencia, el término "radical alifático" se define en el presente documento para englobar, como parte de la "disposición lineal o ramificada de átomos que no es cíclica", radicales orgánicos sustituidos con una amplia gama de grupos funcionales tales como grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos haloalquilo, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehído, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo, derivados de ácido carboxílico tales como ésteres y amidas), grupos amino, grupos nitro. Por ejemplo, el radical 4-metilpent-1-ilo es un radical alifático C₆ que comprende un grupo metilo, siendo el grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. De forma similar, el grupo 4-nitrobut-1-ilo es un radical alifático C₄ que comprende un grupo nitro, siendo el grupo nitro un grupo funcional.

Un radical alifático puede ser un grupo haloalquilo que comprende uno o más átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes. Los átomos de halógeno incluyen, por ejemplo; flúor, cloro, bromo y yodo. Los radicales alifáticos que comprenden uno o más átomos de halógeno incluyen los haluros de alquilo trifluorometilo, bromodifluorometilo, clorodifluorometilo, hexafluoroisopropilideno, clorometilo, difluorovinilideno, triclorometilo, bromodifluorometilo, bromoetilo, 2-bromotrimetileno (p. ej. -CH₂CHBrCH₂-). Los ejemplos adicionales de radicales alifáticos incluyen alilo, aminocarbonilo (es decir, -CONH₂), carbonilo, 2,2-dicianoisopropilideno (es decir, -CH₂C(CN)₂CH₂-), metilo (es decir, -CH₃), metileno (es decir, -CH₂-), etilo, etileno, formilo (es decir, -CHO), hexilo, hexametileno, hidroximetilo (es decir, -CH₂OH), mercaptometilo (es decir, -CH₂SH), metiltio (es decir, -SCH₃), metiltiommetilo (es decir, -CH₂SCH₃), metoxi, metoxicarbonilo (es decir, CH₃OCO-), nitrometilo (es decir, -CH₂NO₂), tiocarbonilo, trimetilsililo (es decir, (CH₃)₃Si-), t-butildimetilsililo, 3-trimetoxisilipropilo (es decir, (CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂-), vinilo, vinilideno. A modo de ejemplo adicional, un radical alifático (C₁-C₁₀) contiene al menos uno, pero no más de 10 átomos de carbono. Un grupo metilo (es decir, CH₃-) es un ejemplo de un radical alifático C₁. Un grupo decilo (es decir, CH₃(CH₂)₉-) es un ejemplo de un radical alifático C₁₀.

Como se usa en el presente documento, el término "unidad de éter" se refiere a un resto de alquileo sustituido o no sustituido unido a un oxígeno, y generalmente corresponde a la fórmula -C(R⁴)₂-C(R⁴)₂O-, en la que R⁴ es por separado en cada aparición hidrógeno, halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ sustituido con uno o más de los siguientes: un grupo halo, ciano, nitro, tioalquilo, terc-amino, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, carbonildioxialquilo, carbonildioxiarilo, carbonildioxiaralquilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, aralcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, arilcarbonilo, ar-alquilcarbonilo, alquilsulfinilo, arilsulfinilo, aralquilsulfinilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo o aralquilsulfonilo.

Como se usa en el presente documento, el término "grupo amida" se refiere a un grupo -R⁵CONH₂, en el que R⁵ es hidrógeno o alquilo.

En algunas realizaciones, el monómero que comprende al menos dos grupos amida se selecciona de biuret y succinamida.

En general, soluble en agua significa aquí que la solubilidad en agua a 23 °C es al menos del 10 % en peso.

La preparación de los copolímeros usados en la invención se lleva a cabo preferentemente mediante polimerización por radicales libres en solución acuosa a una temperatura de reacción preferentemente de 40 °C a 80 °C. La polimerización puede llevarse a cabo introduciendo inicialmente los constituyentes de la mezcla de reacción, integra o individualmente, en un recipiente de reacción, o introduciendo inicialmente porciones de los componentes y rellenando con los constituyentes o constituyentes individuales de la mezcla de reacción.

La iniciación se lleva a cabo por medio de agentes solubles en agua habituales que forman radicales libres, que se emplean preferentemente en cantidades de 0,01 a 3,0 % en peso, en función del peso total de los monómeros. Los ejemplos de estos son persulfato de amonio y potasio, dihidrocloruro de 2,2'-(azobis(2-metilpropionamida)), peróxido de hidrógeno, y peroxodifosfato de potasio, sodio y amonio. Si procede, los iniciadores de radicales libres mencionados también se combinan de una manera conocida con un 0,01 a 1,0 % en peso de agentes reductores, en función del peso total de los monómeros, en este caso siendo posible que la polimerización se lleve a cabo a temperaturas más bajas. Por ejemplo, son adecuados los formaldehídosulfoxilatos de metal alcalino y ácido ascórbico.

Se incluyen los ejemplos siguientes para proporcionar orientación complementaria a los expertos en la técnica que ponen en práctica la invención reivindicada. Consecuentemente, estos ejemplos no limitan la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Preparación de solución de monómeros:

Se mezclaron conjuntamente ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (20 g, obtenido de Sigma-Aldrich®), 28 g de N-(hidroximetil)acrilamida y 8,3 g de urea (carbonildiamina) con 44 g de agua desionizada bajo agitación fuerte. Después de que los monómeros se disolvieron bien, se añadió 1 g de dihidrocloruro de 2,2'-(azobis(2-metilpropionamida)) a la solución y la solución se agitó hasta que el dihidrocloruro de 2,2'-(azobis(2-metilpropionamida)) se disolvió.

El dihidrocloruro de 2,2'-(azobis(2-metilpropionamida)) se obtuvo de Sigma-Aldrich®. La N-(hidroximetil)acrilamida y urea se obtuvieron de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Shanghai, China.

Revestimiento para electrodo:

Se cerró herméticamente, en una bolsa termoplástica, un electrodo de carbono (16 cm * 32 cm * 1,0 mm) preparado mediante prensado de una lámina de carbón activado calandrada sobre una malla de Ti y colocada entre dos piezas de películas (16 cm * 32 cm) de poli(tereftalato de etileno) (PET), aunque 3 pequeñas aberturas (10 mm de diámetro) se mantuvieron abiertas en la bolsa termoplástica. La solución preparada se añadió a la bolsa termoplástica a través de las aberturas. La bolsa termoplástica al completo se intercaló, a continuación, entre dos piezas de placas de vidrio (24 cm * 40 cm) con una junta de goma tipo U (17 cm * 34 cm) insertada entre la bolsa termoplástica y las placas de vidrio para garantizar que toda la superficie de electrodo estaba sumergida en la solución. El montaje se puso en un armario a vacío y se desgasificó durante 6 minutos para acelerar el humedecimiento de la disolución en el electrodo. Después, el montaje se tomó del armario a vacío y se desmontó la junta tipo U del mismo. Se extruyó el exceso de solución de la bolsa termoplástica y se usaron pinzas para pinzar las dos placas de vidrio entre sí. El nuevo montaje se puso en un horno a 80 °C durante 2,5 horas.

Después de que el nuevo montaje se enfrió, se tomó el electrodo revestido y se midió su espesor para ser de 1,1 mm frente a 1,0 mm del electrodo desnudo no revestido. Se tomaron algunas muestras de remanente de polímero seco de la bolsa termoplástica para analizar su coeficiente de hinchamiento y densidad de $-\text{SO}_3^-$ del polímero. La resistencia y eficiencia de corriente del electrodo se analizaron en una pila montada.

Coeficiente de hinchamiento

La muestra de polímero seca (0,327 g) se puso en un frasco pequeño y se añadieron 1,129 g de agua destilada al frasco. Después de 24 horas, la muestra hinchada se analizó con RMN de campo bajo. Dos clases de señales de protón se presentaron en los espectros de RMN de campo bajo. Una se debe al agua adsorbida (agua de hinchamiento) y la otra se debe al agua libre. La señal de agua libre tiene una relación lineal con la intensidad de protón de agua libre, es decir, cambiando la cantidad total de agua en la muestra de polímero saturada con agua, se obtuvo la variación correspondiente a la intensidad de señal de agua libre. Por tanto, se obtuvo una función de regresión de la cantidad de agua libre con la intensidad de protón de agua libre. La cantidad de agua libre se calculó a partir de la intensidad de protón de agua libre a través de la función de regresión para ser de 0,669 g. La cantidad de agua adsorbida se calculó como sigue: Agua adsorbida = agua total - agua libre = 1,129 g - 0,669 g = 0,46 g. Coeficiente de hinchamiento (peso) = (agua adsorbida/polímero seco) * 100 % = 0,46/0,327 * 100 % = 140 %.

Densidad de $-\text{SO}_3^-$

El polímero seco (1,32 g) se empapó en solución de HCl (200 ml, 1 N) durante 24 horas. El polímero empapado se aclaró con agua desionizada hasta que el filtrado se volvió neutro. A continuación, se puso el polímero en solución de NaCl (100 ml, 1 N) para equilibrarlo durante 24 horas. Se tomaron 10 ml de la solución equilibrada y los 10 ml de la solución equilibrada se valoraron con solución de NaOH (0,01 N). Densidad de $-\text{SO}_3^-$ = $\Delta V_{\text{NaOH}} * 0,01 \text{ N} * 10 / \text{polímero seco} = (23,5 * 0,01 * 10) / 1,32 = 1,78$ milimol por gramo de polímero seco.

Resistencia

El electrodo revestido se montó con un contraelectrodo de carbono desnudo mientras que un separador de flujo de polímero (tamaño: 16 cm * 24 cm, espesor: 0,7 mm), que se preparó por prensado en caliente de un malla de polímero en una película de polímero de acetato de etilen vinilo (EVA) para formar un canal de flujo, se intercaló entre los dos electrodos para analizar la resistencia del mismo en 1600 ppm de solución de NaCl. Se usó el probador de baterías Land CT2001B y CT2001D de Wuhan Jinnuo Electronics Co., Ltd., Wuhan, China, para el análisis y la corriente de carga fue de 1250 mA.

La resistencia del electrodo revestido se calculó como sigue: resistencia = resistencia de la pila - resistencia de la solución - resistencia del contraelectrodo. La resistencia de la pila se obtuvo a través del probador de baterías Land CT2001B y CT2001 D (resistencia de la pila = $\Delta \text{voltaje} / \text{corriente} = 0,125 / 1,25 = 0,10$ Ohm). La resistencia de la solución se calculó a través de la conductividad de la solución (resistencia de la solución = $1 / \text{conductividad} * \text{espesor} = 1 / 3,2 * 0,07 = 0,02$ Ohm). La resistencia del contraelectrodo se preanalizó en una pila de dos electrodos de carbono desnudos idénticos usando el mismo procedimiento de análisis que con el electrodo revestido en el que la resistencia de la pila = 0,12 Ohm y la resistencia de la solución fue de 0,02 Ohm. La resistencia del contraelectrodo = $(0,12 - 0,02) / 2 = 0,05$ Ohm. Por tanto, la resistencia del electrodo revestido = $0,10 - 0,02 - 0,05 = 0,03$ Ohm.

Para un estudio comparativo, un electrodo de carbono modificado con membrana IX tradicional en el que una pieza de membrana IX (CR-67, GE Water & Process Technologies, Watertown, MA, EE. UU.) se fijó sobre un electrodo de carbono desnudo, se montó con un electrodo de carbono desnudo mientras que un separador de flujo de polímero (tamaño: 16 cm * 24 cm, espesor: 0,7 mm) se intercaló entre los dos electrodos para analizar la resistencia del mismo en 1600 ppm de solución de NaCl. Se usó el probador de baterías Land CT2001 B y CT2001D y la corriente de carga fue de 1250 mA.

Resistencia de electrodo de carbono modificado con membrana IX = resistencia de la pila - resistencia de la solución - resistencia del contraelectrodo. La resistencia de la pila = $\Delta \text{voltaje} / \text{corriente} = 0,24 / 1,25 = 0,19$ Ohm. Resistencia de la

ES 2 523 371 T3

solución = $1/\text{conductividad} \cdot \text{espesor} = 1/3,2 \cdot 0,07 = 0,02 \text{ Ohm}$. Resistencia del contraelectrodo = $(0,12 - 0,02)/2 = 0,05 \text{ Ohm}$. Por tanto, la resistencia de electrodo de carbono modificado con membrana IX = $0,19 - 0,02 - 0,05 = 0,12 \text{ Ohm}$.

La resistencia del electrodo revestido fue de $15,36 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ($0,03 \text{ Ohm} \cdot 512 \text{ cm}^2$) frente a los $61,44 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ ($0,12 \cdot 500 \text{ cm}^2$) del electrodo de carbono modificado con membrana IX.

5 Eficiencia de corriente

La eficiencia de corriente también se analizó en una pila de dos electrodos en 1600 ppm de NaCl. Eficiencia de corriente = $(\text{mol de sal retirada} \cdot 96500 \text{ culombios/mol}) / (\text{culombios de cargas usadas totales})$. Los moles de sal retirada se obtuvieron a través del cálculo del cambio en la conductividad de la solución desde la solución alimentada hasta la solución diluida para ser de 4,4 mmol. Las cargas usadas totales se leyeron a través del probador de baterías Land CT2001B y CT2001D para ser de 450 culombios. Por tanto, eficiencia de corriente = $(\text{mol de sal retirada} \cdot 96500 \text{ culombios/mol}) / (\text{culombios de cargas usadas totales}) = (4,4 \cdot 96500 \cdot 0,001 / 450) \cdot 100 \% = 94,4 \%$.

10

REIVINDICACIONES

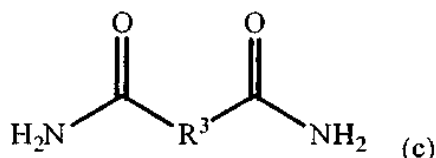
1. Un procedimiento de revestimiento de un electrodo, que comprende:

proporcionar un electrodo;

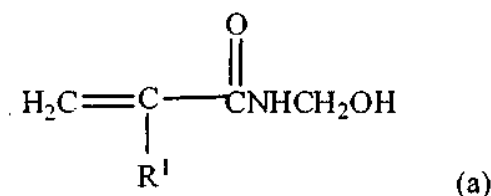
proporcionar una solución de un iniciador de radicales libres, un monómero que comprende al menos dos grupos amida seleccionados de

5

carbonildiamina y un compuesto de fórmula (c),



en la que R³ es NH, radical alifático o unidad de éter, un monómero de fórmula (a),



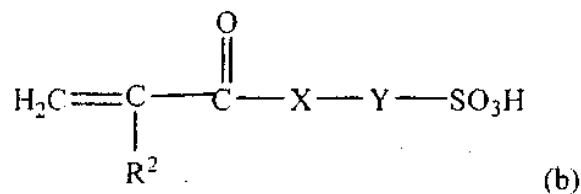
10 en la que R¹ es CH₃ o H y ácido sulfónico o sal de monómero;

humedecer el electrodo con la solución; y

calentar el electrodo humedecido;

en la que el monómero que comprende al menos dos grupos amida, el monómero de fórmula (a), y el ácido sulfónico o sal de monómero son copolimerizados.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido sulfónico o sal de monómero es de fórmula (b):



en la que R² es CH₃ o H; X es NH u O e Y es alquilo.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el ácido sulfónico o sal de monómero es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido sulfónico o sal de monómero es ácido p-estirenosulfónico.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero de fórmula (a) es N-(hidroximetil)acrilamida.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el iniciador de radicales libres es dihidrocloruro de 2,2'-(azobis(2-metilpropanamida)), persulfato de amonio, o persulfato de potasio.

7. Un electrodo revestido mediante el procedimiento de la reivindicación 1.